

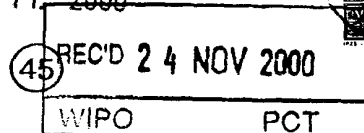
MODULARIO
I.C.A. - 101



MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

EPO - DG 1

07.11.2000



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per Invenzione Industriale

N.MI99.A.002031...

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

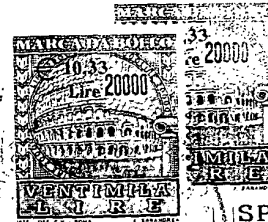
*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

R m a j i 20 OTT 2000

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

Dr. Polito GALLOPPO

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **SNAMPROGETTI S.p.A.**
Residenza **V.le A. De Gasperi, 16-S. DONATO MIL. SE** codice **00778450155**
2) Denominazione _____
Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome **GENNARI MARCO e ALTRI** cod. fiscale **07562850151**
denominazione studio di appartenenza **ENITECNOLOGIE SpA - BREVETTI E LICENZE**
via **F. MARITANO** n. **26** città **S. DONATO MILANESE** cap **20097** (prov) **MI**

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario **VEDI SOPRA**

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) **C07C** gruppo/sottogruppo _____/_____/_____

"PROCEDIMENTO PER LA DEIDROGENAZIONE DI ETILBENZENE A STIRENE"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA _____/_____/_____ N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) **IEZZI Rodolfo** 3) _____
2) **SANFILIPPO Domenico** 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R
1) NESSUNA				
2)				

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione _____

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc.	N. es.	PROV	n. pag.	Descrizione
Doc. 1)	2	PROV	33	riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2)	2	PROV	01	disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3)	1	RIS		XXXXXX riferimento procura generale
Doc. 4)	1	RIS		designazione inventore
Doc. 5)	0	RIS		documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6)	0	RIS		autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7)	0			nominativo completo del richiedente

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

8) attestati di versamento, totale lire **565.000.- (Cinquecentosessantacinquemila.-)** obbligatorio

COMPILATO IL **29/09/1999** FIRMA DELL'I RICHIEDENTE(I) **IL MANDATARIO Dr. MARCO GENNARI**

CONTINUA SI/NO **NO**

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO **SI**

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI _____

milano

codice **15**

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA **MI99A 002031**
NOVANTANOVE

Reg. A.

TRENTA

del mese di **SETTEMBRE**

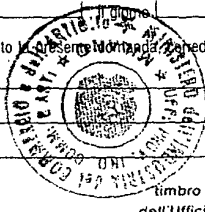
L'anno millenovecento _____

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto _____

00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

DEPOSITANTE



timbro
dell'Ufficio

UFFICIALE ROGANTE
M. GORTONESI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

71999 00203

REG. A

DATA DI DEPOSITO

20/08/1993

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

11/11/1993

D. TITOLO

"PROCEDIMENTO PER LA DEIDROGENAZIONE DI ETILBENZENE A STIRENE"

L. RIASSUNTO

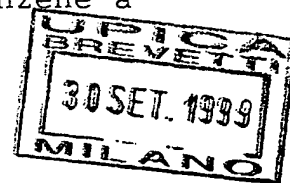
Si descrive un procedimento per la deidrogenazione dell'etilbenzene a stirene in un sistema reattore-rigeneratore a letto fluido che utilizza un catalizzatore a base di ossido di ferro supportato su una allumina modificata e promosso con un metallo alcalino, alcalino terroso od un metallo del gruppo dei lantanidi.

M. DISEGNO



Mf

"Procedimento per la deidrogenazione di etilbenzene a stirene".



- SNAMPROGETTI S.p.A.

- Viale De Gasperi 16, San Donato Milanese (MI)

Descrizione

La presente invenzione riguarda un procedimento per la deidrogenazione dell'etilbenzene a stirene in un sistema reattore/rigeneratore a letto fluido, in presenza di un catalizzatore a base di ossido di ferro supportato su una allumina modificata e promosso con un metallo alcalino, alcalino terroso od un metallo del gruppo dei lantanidi.

Lo stirene è un importante intermedio utile nella preparazione di materie plastiche e gomme.

In particolare, lo stirene viene utilizzato per la produzione di polistireni (cristalli GPPS, antiurto HIPS ed espandibile EPS), di copolimeri acrilonitrile-stirene-butadiene (ABS) e stirene-acrilonitrile (SAN) e di gomme stirene-butadiene (SBR).

La reazione di deidrogenazione dell'etilbenzene a stirene presenta alcune particolari caratteristiche che devono essere tenute in considerazione per il design tecnologico.

M

La prima è data dal fatto che la reazione è controllata dall'equilibrio termodinamico e quindi la conversione per passaggio non è totale. Il grado di deidrogenazione aumenta al crescere della temperatura ed al diminuire della pressione totale, avvenendo la reazione a pressione costante, con aumento del volume.

Pertanto, per ottenere conversioni economicamente accettabili, è necessario condurre la reazione a temperature generalmente comprese tra 540 e 630°C.

L'uso di temperature elevate, tuttavia, esalta le reazioni collaterali caratterizzate da una energia di attivazione maggiore rispetto a quella di deidrogenazione. Di conseguenza, accanto al prodotto principale si formano quantità più o meno rilevanti di sottoprodotti costituiti principalmente da toluene, benzene, coke e leggeri.

E' necessario quindi impiegare un catalizzatore in grado di indirizzare la reazione verso il prodotto desiderato.

L'ultimo importante aspetto consiste nel fatto che la reazione è fortemente endotermica, con calore di reazione pari a 28 Kcal/mole di stirene corrispondenti a 270 Kcal/kg di stirene prodotto.

MNY

L'elevato calore richiesto e gli alti livelli termici a cui esso deve essere scambiato condizionano fortemente il design tecnologico.

- Le tecnologie attualmente commercializzate (processi Fina/Badger e Lummus/UOP Classic SM)

rispondono alle esigenze imposte dalla termodinamica della reazione mediante processi che utilizzano un catalizzatore di bulk a base prevalentemente di ossido di ferro e promosso con alcali, e che prevedono l'impiego di:

- più reattori adiabatici in serie, con stadi intermedi di riscaldamento ad una temperatura compresa fra 540°C e 630°C e con tempi di contatto dell'ordine di decimi di secondo;
- reattori a flusso radiale che operano sotto vuoto ad una pressione compresa tra 0,3 e 0,5 ata (atmosfere assolute); e
- vapore d'acqua che viene alimentato con la carica da deidrogenare.

L'acqua costituisce il componente preponderante nell'alimentato al reattore. La concentrazione molare tipica è del 90%, anche se spesso si opera con concentrazioni superiori per allungare la vita chimica del catalizzatore.

Il vapore ha la funzione:

- M
- di ridurre la pressione parziale dei prodotti e quindi spostare favorevolmente l'equilibrio termodinamico;
 - contribuire alla rimozione del coke che si deposita sulla superficie del catalizzatore, non essendo previsto alcuna rigenerazione del catalizzatore con aria;
-
- fornire il calore necessario per la deidrogenazione dell'etilbenzene.
 - rallentare l'invecchiamento del catalizzatore.



Operando con queste tecnologie, si ottengono conversioni comprese tra il 60 e 65%, con una selettività a stirene superiore al 90% in peso.

Tuttavia, tali processi presentano i seguenti svantaggi:

- uso di ingenti quantità di vapore ($H_2O/EB = 9,0-10$ molare) surriscaldato con temperature superiori a $700^{\circ}C$; ciò impone l'utilizzazione di forni di surriscaldamento e quindi elevati costi di investimento;
 - invecchiamento del catalizzatore e quindi la necessità di una sua sostituzione dopo 18-36 mesi di esercizio; tale manovra impone la fermata dell'unità e quindi l'interruzione della produzione per il periodo richiesto per la sostituzione del catalizzatore;
 - i recuperi energetici non ottimizzati; le attuali tecnologie, infatti, prevedono solo il recupero del
-


calore sensibile del vapore e non quello del calore latente;

-- il condurre la reazione sotto vuoto (pressione assoluta media di 0,4 ata) e quindi in fase estremamente diluita in EB; la pressione parziale di EB è in media pari a 0,04 ata.

E' stato ora trovato che è possibile superare tali inconvenienti mediante un procedimento che utilizza un sistema reattore/rigeneratore a letto fluido ed un catalizzatore a base di ossido di ferro supportato su un'allumina microsferoidale modificata con silice ed un metallo alcalino o alcalino terroso come promotore.

Il processo della presente invenzione presenta sostanziali vantaggi economici, in particolare:

- profilo termico del reattore favorevole alla termodinamica della reazione;
 - il calore viene trasferito alla reazione direttamente dal catalizzatore rigenerato, non sono quindi richiesti forni di surriscaldamento per lo scambio termico ed il forte rimescolamento del letto fluidizzato impedisce la formazione di punti ad alta temperatura che abbasserebbero la selettività;
 - la possibilità di riciclare l'idrogeno;
-
-

- 
- l'impianto può essere gestito con notevole flessibilità in termini di capacità produttiva attuale rispetto a quella di progetto;
 - la reazione di deidrogenazione e la rigenerazione hanno luogo in zone fisicamente separate; ciò evita la commistione di correnti idrocarburiche con correnti di ossigeno;
 - il processo viene condotto a pressione atmosferica o leggermente superiore; di conseguenza non vi sono infiltrazioni di aria dall'esterno nella zona di reazione;
 - la concentrazione molare dell'inerte gassoso/etilbenzene in alimentazione è molto più bassa rispetto alle tecnologie commerciali;
 - non è necessario alcun trattamento particolare per ridurre le emissioni di inquinanti gassosi; e
 - la possibilità di operare in assenza di vapore d'acqua senza rilevare alcun decadimento chimico del catalizzatore.

In accordo con ciò costituisce lo scopo della presente invenzione un procedimento per deidrogenare l'etilbenzene a stirene che consiste essenzialmente nel:

(a) far reagire in un reattore a letto fluido l'etilbenzene in miscela con un inerte, in presenza di un sistema catalitico costituito da ossido di ferro

11/11

supportato e promosso da un metallo alcalino od alcalino terroso, e si opera ad una temperatura compresa tra 450 e 700°C, ad una pressione totale da 0,1 a 3 ata e con una velocità spaziale GHSV compresa tra 50 e 10.000 h⁻¹ (normal litri della miscela etilbenzene ed inerte gassoso/h x litro di catalizzatore); e

(b) rigenerare il catalizzatore in un rigeneratore bruciando il coke depositato sulla sua superficie ad una temperatura superiore a 400°C.

Il sistema catalitico utilizzato nel procedimento della presente invenzione è costituito da:

- (1) 5-50% in peso di ossido di ferro;
- (2) 0,5-10% in peso di un promotore espresso come ossido;
- (3) il resto a 100 essendo un supporto costituito da una allumina microsferoidale con un diametro compreso tra 50 e 70 micron, scelta tra quelle in fase delta, theta o loro miscele, in fase theta + alfa oppure delta + theta + alfa modificata con 0,08-3% in peso di silice.

Preferibilmente il supporto ha un'area superficiale inferiore a 150 m²/g (BET).

Il promotore è scelto tra i metalli alcalini, alcalino terrosi o della serie dei lantanidi. Preferibilmente si utilizzano i metalli alcalini e tra questi particolarmente preferito è il potassio.

MY

Il procedimento per preparare il sistema catalitico sopra descritto può essere essenzialmente effettuato mediante i seguenti stadi:

- preparazione delle soluzioni a base di derivati dei componenti il sistema catalitico;
- dispersione delle soluzioni su supporti come sopra definiti;
- essiccamento dei solidi ottenuti;
- calcinazione dei solidi essiccati ad una temperatura compresa tra 500 e 800°C.

La dispersione dei componenti il catalizzatore sul supporto può essere condotta secondo tecniche convenzionali, come impregnazione, scambio ionico, "vapor deposition" oppure adsorbimento superficiale. Preferibilmente si utilizza la tecnica di impregnazione "incipient wetness".

Secondo una forma di realizzazione preferita il catalizzatore viene preparato mediante:

- (a) aggiunta di un'aliquota del promotore al supporto;
- (b) essiccamento a 100-150°C;
- (c) dispersione dell'ossido di ferro e della restante aliquota di promotore sul supporto modificato (a); ed
- (d) essiccamento a 100-150°C.

Gli stadi c) e d) possono essere ripetuti più volte.

NNN

Come inerte gassoso può essere utilizzato azoto, metano, idrogeno o vapore d'acqua in un rapporto volumetrico inerte gassoso/etilbenzene compreso tra 1 e -6, preferibilmente fra 2 e 4. Preferibilmente si utilizza metano ed azoto.

Secondo una ulteriore forma di realizzazione del procedimento della presente invenzione, l'etilbenzene può essere coalimentato nel reattore con etano così da ottenere la deidrogenazione contemporanea dei coalimentati a dare rispettivamente stirene ed etilene. Questo processo può essere condotto come descritto nella domanda di brevetto IT MI97-A/002175.

Nel sistema reattore-rigeneratore il catalizzatore nello stato fluidizzato circola continuamente tra reattore e rigeneratore, permettendo di condurre il processo in modo continuo.

Il calore necessario alla reazione viene apportato dal catalizzatore rigenerato, che raggiunge il reattore ad una temperatura superiore alla temperatura media di reazione. Nel reattore il catalizzatore viene mantenuto allo stato fluidizzato dalla miscela reagente (inerte gassoso/etilbenzene), che entra nel letto catalitico dal basso attraverso un opportuno sistema di distribuzione.

Il gas reagito, dopo essere passato attraverso un sistema di cicloni od un altro sistema di separazione

11/11

delle polveri, lascia il reattore dall'alto. Successivamente il gas può essere inviato ad uno scambiatore di calore per il preriscaldamento dell'alimentazione e quindi alla sezione di separazione dove lo stirene prodotto viene recuperato, mentre la carica non reagita viene riciclata nel reattore di deidrogenazione ed i sottoprodotti di reazione (idrocarburi leggeri e idrogeno) vengono recuperati ed utilizzati nel rigeneratore come gas combustibile.

Nel reattore il catalizzatore allo stato fluidizzato si muove in controcorrente rispetto alla fase gassosa. Entra nel letto catalitico dall'alto, attraverso un distributore che lo ripartisce equamente sulla superficie del letto, e lascia il reattore dal basso, passando per gravità in una zona di deassorbimento dove avviene lo spostamento del gas intraparticellare ed il deassorbimento del gas intraparticellare, immettendo dal basso azoto o metano, in modo che il gas spostato o deassorbito rientri nel reattore evitando perdite di reagenti o prodotti.

Nel reattore a letto fluido si opera preferibilmente:

- ad una temperatura compresa tra 450 e 650°C in funzione della reazione desiderata; la temperatura viene

11/1

mantenuta entro i valori prescelti agendo sulla portata del catalizzatore rigenerato;

- a pressione atmosferica o poco superiore;
- ad una velocità spaziale GHSV compresa tra 100 e 1000 h^{-1} , preferibilmente fra 150 e 300 h^{-1} ; e

- con un tempo di residenza del catalizzatore nel letto fluido compresa tra 5 e 30 minuti, e nella zona di deassorbimento tra 0,2 e 10 minuti.

Secondo una forma di realizzazione del procedimento della presente invenzione, all'interno del reattore possono essere disposte orizzontalmente delle griglie, con una distanza l'una dall'altra compresa tra 20 e 200 cm, e con area libera compresa fra il 10 ed il 90%, preferibilmente tra il 20 ed il 40%. Le griglie hanno lo scopo di ostacolare il rimescolamento del gas e del catalizzatore, in modo che il flusso del gas all'interno del reattore si approssimi ad un flusso a pistone. L'uso di tali griglie consente di massimizzare la conversione dell'etilbenzene e la selettività a stirene.

La selettività della reazione può essere ulteriormente migliorata dal profilo termico longitudinale che si stabilisce lungo il letto catalitico, con la temperatura massima nella parte superiore dove arriva il catalizzatore rigenerato e la temperatura minima nella parte inferiore. La differenza

di temperatura lungo il letto è preferibilmente compresa tra 15 e 65°C.

Al fine di ottimizzare il profilo termico longitudinale, il catalizzatore rigenerato può essere distribuito a varie altezze del letto catalitico.



Successivamente il catalizzatore fluidizzato viene inviato al rigeneratore attraverso un sistema di trasporto pneumatico costituito:

- da una linea di trasporto con almeno una zona in cui il catalizzatore si muove di moto discendente mediante immissione di opportune quantità di gas ad opportune altezze, e
- da una zona in cui il catalizzatore si muove con moto ascendente fino a raggiungere la parte superiore del letto catalitico, mediante immissione di gas alla base del tratto ascendente (raiser).

Preferibilmente il rigeneratore ha dimensioni simili a quelle del reattore, allo scopo di mantenere il catalizzatore per un tempo sufficiente alla sua rigenerazione.

La rigenerazione del catalizzatore viene condotta mediante combustione del coke con aria od ossigeno, mentre il suo riscaldamento è effettuato utilizzando metano, un gas combustibile, oppure sottoprodotti della

M

reazione di deidrogenazione, ad una temperatura superiore a quella media di reazione.

Anche nel rigeneratore il moto del gas e del solido avviene in controcorrente: sul fondo del letto catalitico viene immessa aria, mentre il gas combustibile viene immesso ad opportune altezze lungo il letto.

Il gas in uscita dal rigeneratore, costituito sostanzialmente da azoto e prodotti di combustione, viene fatto passare attraverso un sistema a cicloni, od altro sistema, situato nella parte superiore dell'apparecchiatura, per separare le polveri trascinate e quindi viene inviato ad uno scambiatore di calore per il preriscaldamento dell'aria di combustione.

Prima di essere scaricati nell'atmosfera questi gas possono essere trattati con un sistema di filtri od altri dispositivi per ridurre il contenuto di polveri a poche decine di mg per Nm³ di gas.

Nel rigeneratore si opera preferibilmente ad una pressione atmosferica o di poco superiore, ad una velocità spaziale compresa tra 100 e 1000 h⁻¹ e con un tempo di residenza del catalizzatore compreso tra 5 e 60 minuti, preferibilmente tra 20 e 40 minuti.

Mf

Il catalizzatore rigenerato e riscaldato viene trasportato al reattore attraverso un sistema pneumatico avente le caratteristiche sopra descritte.

L'uso del sistema reattore-rigeneratore consente i seguenti vantaggi:

- la possibilità di mantenere i parametri operativi e le prestazioni catalitiche costanti per tutta la vita tecnica dell'impianto;
- il calore viene trasferito alla reazione direttamente dal catalizzatore rigenerato; non sono pertanto necessari forni di surriscaldamento per lo scambio termico ed il forte rimescolamento del letto fluido impedisce la formazione di punti ad alta temperatura che abbasserebbero la selettività;
- è possibile il riciclo dell'idrogeno;
- il processo può essere condotto in continuo senza dover modificare i parametri operativi durante la vita dell'impianto;
- reazione e rigenerazione avvengono in zone fisicamente separate senza che si verifichi una commistione di correnti idrocarburiche con correnti contenenti ossigeno;
- la concentrazione molare inerte/etilbenzene in alimentazione è molto più bassa rispetto alle tecnologie commerciali.

M

Con riferimento alla figura 1 si riporta una possibile applicazione dello schema reattore-rigeneratore che utilizza il catalizzatore a base di ossido di ferro supportato.

La corrente liquida di etilbenzene (1), formata da alimentazione fresca e riciclo, a temperatura ambiente ed alla pressione di 2,6 ata, viene vaporizzata nell'evaporatore (2), preriscaldato fino a circa 420°C nello scambiatore gas-gas (3), miscelata in un opportuno mixer (4) con una corrente (5) costituita prevalentemente da azoto e la cui origine verrà descritta qui di seguito, ed alimentata al reattore (6) mediante un opportuno distributore posto nella parte più bassa.

La corrente (7), effluente dal reattore alla temperatura di 600°C, alla pressione di 1,34 ata, composta essenzialmente da azoto, stirene, idrogeno ed etilbenzene non reagito, subisce un primo raffreddamento nello scambiatore gas-gas (3) ed un secondo raffreddamento nello scambiatore gas-gas (8), da dove fluisce alla temperatura di 320°C.

Tale corrente passa poi attraverso il sistema di filtri (9) per eliminare le particelle fini trascinate e viene successivamente raffreddata con acqua fino alla temperatura di 40°C nello scambiatore (10). A questa

temperatura la miscela diventa bifasica per parziale condensazione della parte idrocarburica.

Nel separatore di fase (11) viene recuperata dal fondo la corrente condensata (12) che, come la corrente gassosa (13), viene inviata alla successiva zona di recupero e purificazione dei prodotti (14), non mostrata in dettaglio, dove, utilizzando tecniche note agli esperti, vengono recuperate le seguenti correnti:

- la corrente (15) costituita da stirene puro (prodotto);
- la corrente (16) costituita da etilbenzene, che viene riciclato alla deidrogenazione;
- la corrente (17) formata essenzialmente da azoto ed idrogeno e contenente idrocarburi leggeri;
- la corrente (18) costituita essenzialmente da benzene e toluene;
- la corrente (19) costituita da sottoprodotti idrocarburici pesanti.

La corrente (17), previo spurgo della corrente (20), viene riscaldata nello scambiatore gas-gas (21) fino alla temperatura di circa 550°C ed alimentata al rigeneratore (22) mediante il distributore (23) posto sopra il punto di immissione dell'aria. La corrente di aria (24) viene compressa nel compressore (25) e preriscaldata alla temperatura di 560°C nello

M

scambiatore gas-gas (26), prima di essere alimentata al rigeneratore (22). La corrente (27) effluente dal rigeneratore, composta prevalentemente da azoto e vapore d'acqua viene successivamente raffreddata negli scambiatori (21) e (26), passa attraverso i filtri (28) per eliminare le polveri fini trascinate e viene raffreddata nello scambiatore (29) a 40°C.

La corrente di acqua condensata (30) viene separata nel vessel (31), mentre la restante corrente gassosa (32), contenente ancora quantità non trascurabili di vapore d'acqua viene compressa nel compressore (33) alla pressione di 2,6 ata e successivamente raffreddata nello scambiatore (34) ad una temperatura tale da consentire la condensazione pressoché completa dell'acqua presente. La corrente condensata (35) viene rimossa dal fondo del vessel (36), mentre la corrente gassosa (37), previo spurgo di una parte di essa (38), viene riscaldata nello scambiatore gas-gas (8). La risultante corrente (5) segue poi il cammino sopra descritto.

Tutti i test catalitici vengono condotti utilizzando un microreattore di quarzo nel quale sono stati caricati circa 50-100 ml di catalizzatore. Il reattore è riscaldato mediante un forno elettrico in modo da mantenere il letto catalitico alla temperatura desiderata.

My

L'etilbenzene è alimentato ad un evaporatore per mezzo di una pompa dosatrice e quindi miscelato con il gas inerte la cui portata è misurata mediante un rotametro.

La miscela di reazione è preriscaldata a 200°C ed alimentata al reattore dal basso attraverso un setto calibrato che opera da distributore del gas fluidizzando in questo modo il catalizzatore.

Sulla testa del reattore è montato un vaso di espansione in quarzo che ha la funzione di decelerare il gas effluente e di far ricadere le particelle fini del catalizzatore nel reattore.

Espansore e linee di campionamento sono mantenute a 200°C al fine di evitare la condensazione di stirene, etilbenzene non reagito e di eventuali sottoprodotti pesanti.

Il ciclo catalitico si compone di:

- una fase di reazione, in cui l'etilbenzene in miscela con l'inerte o con la paraffina viene alimentato al reattore in un periodo di 10 minuti.
- una fase di strippaggio, in cui si fa fluire azoto per circa 15 minuti allo scopo di rimuovere i prodotti adsorbiti sul catalizzatore;
- una fase di rigenerazione, in cui si alimenta aria per circa 45 minuti; ed

My

- una fase di lavaggio con azoto per circa 20 minuti.

La reazione di deidrogenazione è condotta a 560-650°C, mentre la rigenerazione è condotta a 660°C.

La velocità spaziale complessiva, intesa come normal litri di etilbenzene più normal litri di inerte è mantenuta a 300 ± 5 Nl/h/lit di letto catalitico.

Durante la fase di reazione e di strippaggio, l'effluente viene raffreddato in una trappola immersa in azoto liquido nella quale vengono condensati l'etilbenzene non reagito, lo stirene ed i sottoprodotti condensabili.

L'effluente dalla trappola viene convogliato in una sacca dalla quale si recuperano idrogeno, inerti e gli idrocarburi leggeri C1-C3 derivanti dalle reazioni cracking.

La frazione liquida viene pesata ed analizzata per via gas-cromatografica utilizzando un gascromatografo HP 5890 dotato di una colonna capillare CP WAX 10. Il dosaggio dei componenti è condotto impiegando uno standard interno.

Il gas recuperato dalla sacca viene analizzato per via gascromatografica utilizzando la procedura dello standard esterno per il dosaggio dei componenti. Il contenuto della sacca è misurato con un contatore per effettuare il bilancio materiale.

Il coke depositato sulla superficie del catalizzatore è combusto con aria e l'effluente raccolto in una sacca. Il gas è quindi analizzato per via gascromatografica per dosare la concentrazione della CO_2 , mentre il volume viene misurato per stabilire la quantità di coke che si forma durante la reazione.



I seguenti esempi, che hanno l'unico scopo di descrivere in maggior dettaglio la presente invenzione, non devono in alcun modo essere interpretati come una limitazione agli scopi della stessa.

**** * * * *

Esempio 1

Si prepara una pseudoboehmite microsferoidale additivata con silice (1,2% in peso), con un diametro delle particelle compreso tra 5 e 300 μ , mediante spray drying di un sol di allumina idrata e silice Ludox.

Un campione di pseudoboehmite viene calcinato a 450°C per 1 ora e poi a 1190°C per 4 ore in corrente di aria secca. Il prodotto ottenuto, costituito dalle allumine di transizione δ , θ e α , mostra una superficie specifica di 34 m^2/g ed una porosità di 0,22 cc/g .

150 g di allumina microsferoidale vengono impregnati, mediante la procedura dell'"incipient wetness", con 33 ml di una soluzione acquosa contenente

7,8 g di KNO_3 (titolo 99,5%) in acqua deionizzata, mantenuta ad una temperatura di 25°C .

L'impregnato è essiccato a 80°C per 1 notte e poi calcinato, in corrente di aria secca, a 650°C per 4 ore in corrente d'aria secca. La concentrazione di potassio, espresso come ossido, sul calcinato è pari al 2,4% in peso.

Quindi, si prepara una soluzione impregnante sciogliendo in 23 ml di acqua deionizzata: 56,2 g di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (titolo 99% in peso) e 6,7 g di KNO_3 (titolo 99,5% in peso). La soluzione, riscaldata a 50°C per completare la solubilizzazione dei sali, viene mantenuta a questa temperatura per tutta la durata dell'impregnazione.

L'allumina modificata con ossido di potassio (153,6 g) è impregnata con un'aliquota (48 g) di soluzione impregnante, essiccata a 120°C per 4 ore e nuovamente impregnata con la restante aliquota della soluzione impregnante.

L'impregnato viene essiccato a 120°C per una notte ed infine calcinato a 700°C per 4 ore.

La composizione ponderale del formulato è la seguente:
6,6% Fe_2O_3 , 4% K_2O , e Al_2O_3 complemento a 100.

M/

Il formulato è stato testato nella reazione di deidrogenazione dell'etilbenzene a stirene ed i risultati sono riportati in tabella 1.

Esempio 2

150 g di allumina microsferoidale ottenuti come riportato nell'esempio 1, sono impregnati con una soluzione contenente: 56,3 g di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (titolo 99% in peso) e 14,2 g di KNO_3 (titolo 99,5% in peso).

L'impregnazione, essiccamento e calcinazione vengono effettuate con le stesse modalità riportate nell'esempio 1.

La composizione ponderale del formulato è la seguente:
6,6% Fe_2O_3 , 4% K_2O e Al_2O_3 complemento a 100.

I risultati di deidrogenazione dell'etilbenzene sono riportati in tabella 1.

Esempio 3

Si opera come riportato nell'esempio 2, ma utilizzando una soluzione impregnante contenente: 55,2 g di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (titolo 99% in peso) e 6,7 g di KNO_3 (titolo 99,5% in peso).

La composizione ponderale del formulato è la seguente:
6,6% Fe_2O_3 , 1,9% K_2O e Al_2O_3 complemento a 100.

I risultati di deidrogenazione dell'etilbenzene sono riportati in tabella 1.

Esempio 4

Si opera come riportato nell'esempio 2, ma utilizzando una soluzione impregnante contenente: 53,9 g di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (titolo 99% in peso), 2,8 g di KNO_3 (titolo 99,5% in peso)

La composizione ponderale del formulato è la seguente: 6,5% Fe_2O_3 , 0,8 % K_2O e Al_2O_3 complemento a 100. I risultati di deidrogenazione dell'etilbenzene sono riportati in tabella 1.

Esempio 5

Si opera come riportato nell'esempio 2, ma utilizzando una soluzione impregnante contenente: 93,1 g di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (titolo 99% in peso) e 14,8 g di KNO_3 (titolo 99,5% in peso) ed una temperatura di 60°C. L'impregnazione viene effettuata in tre stadi successivi utilizzando in ciascuno stadio 45 g della soluzione madre impregnante.

La prima aliquota è aggiunta sulla sola allumina che viene poi essiccata a 120°C per 4 ore dopo impregnazione. L'essiccato viene quindi impregnato con altri 45 g di soluzione madre ed essiccato a 120°C. Tale trattamento è stato ripetuto per due volte.

La composizione ponderale del formulato è la seguente: 10,3% Fe_2O_3 , 4% K_2O e Al_2O_3 complemento a 100.

I risultati del test catalitico sono riportati in tabella 1.

Esempio 6

La deidrogenazione contemporanea di etilbenzene ed etano viene condotta nel microreattore sopra descritto, ad una temperatura di 600°C , utilizzando il catalizzatore dell'esempio 1.

Nella tabella 2 allegata sono riportati i parametri operativi ed i risultati conseguiti.

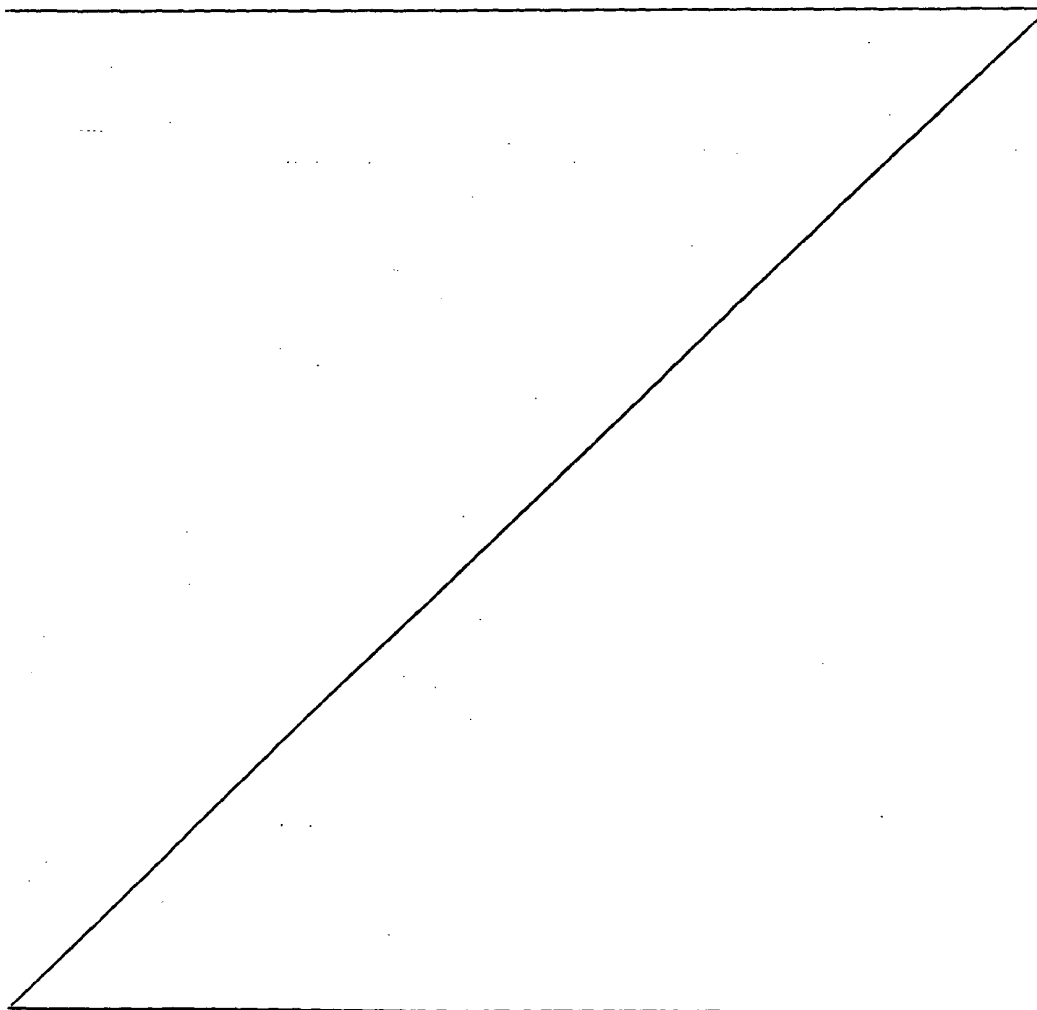


TABELLA 1

Es.	Fe ₂ O ₃ %	K ₂ O%	T°C	Alimentazione				pEB	Conversione Etilbenzene %	Selettività stirene % mol.	Resa stirene % mol.
				EB% vol	H ₂ O%vol	N ₂ % vol	P ata				
1	6,6	4	540	20	0	80	1,1	0,22	50	93	47
1 bis	6,6	4	540	20	60	20	1,1	0,22	42	96	40
1 ter	6,6	4	572	20	60	20	1,1	0,22	53	87	46
2	6,6	4	545	20	0	80	1,1	0,22	50	89	45
2 bis	6,6	4	570	20	60	20	1,1	0,22	52	85	44
3	6,6	1,9	550	20	0	80	1,1	0,22	50	87	44
3 bis	6,6	1,9	580	20	60	20	1,1	0,22	50	84	42
4	6,5	0,8	580	20	0	80	1,1	0,22	50	82	41
4 bis	6,5	0,8	580	20	17	63	1,1	0,22	31	79	24
5	10,4	4	550	20	0	80	1,1	0,22	50	87	44

5 bis	10,4	4	572	20	60	20	1,1	0,22	51	84	43
-------	------	---	-----	----	----	----	-----	------	----	----	----

Gli esempi 1bis-5bis sono esempi di confronto condotti in presenza di acqua.

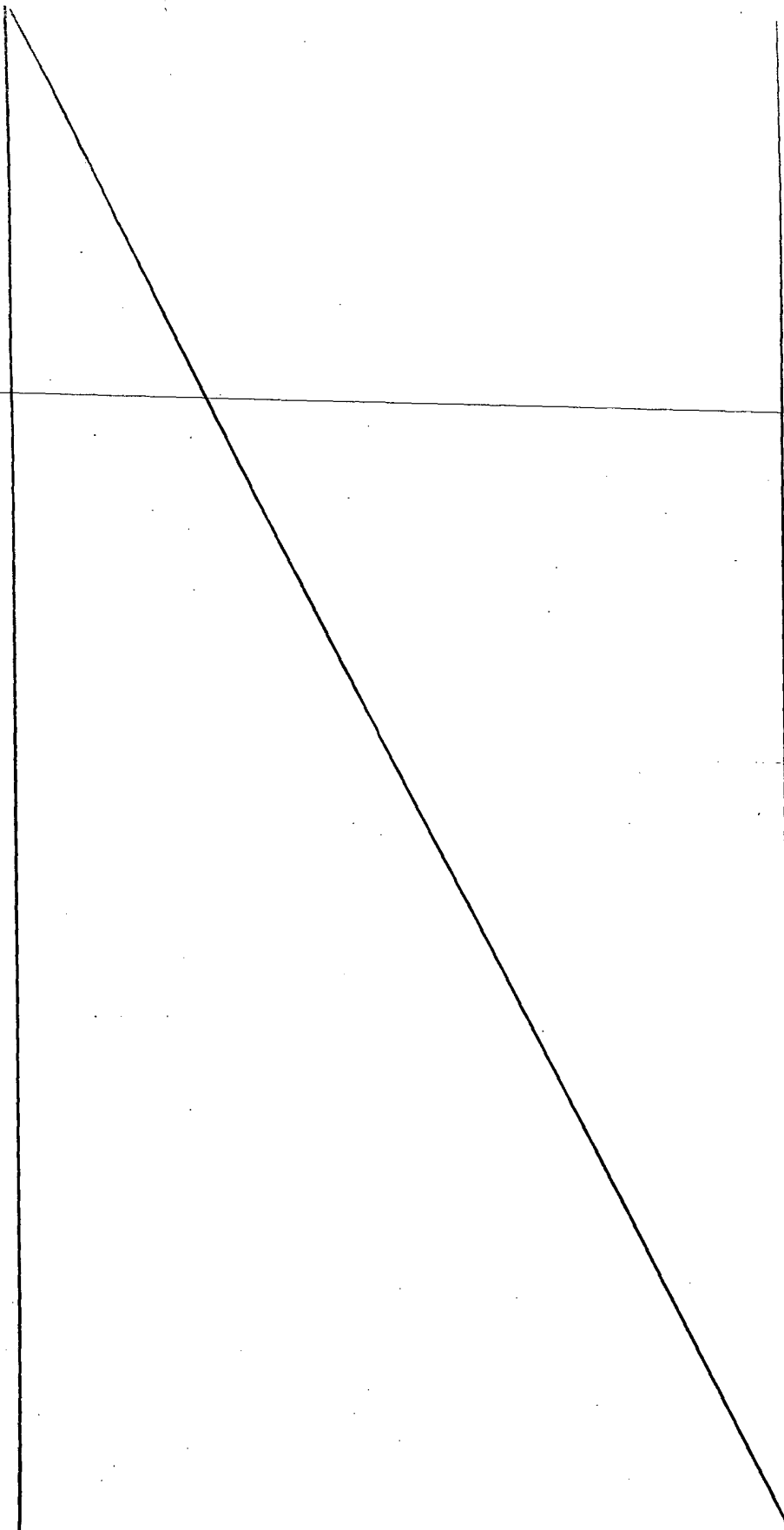


Tabella2

Alimentazione			Pressione ata	pEB	PEtano	Conversione		Selettività	
EB % vol.	Etano % vol.	H ₂ O				EB %	Etano%	Stirene % molare	Etilene % molare
10	90	0	1.1	0.11	0.99	59	13	90	90
20	80	0	1.1	0.22	0.88	53	10	92	93
30	70	0	1.1	0.33	0.77	45	8	94	93

Rivendicazioni

1. Procedimento per la deidrogenazione di etilbenzene a
stirene che comprende:
 - (a) il far reagire in un reattore a letto fluido l'etilbenzene in miscela con un gas inerte, in presenza di un catalizzatore costituito da ossido di ferro supportato e promosso da un metallo alcalino, alcalino terroso od un metallo della serie dei lantanidi, e si opera ad una temperatura compresa tra 450 e 700°C, ad una pressione totale da 0,1 a 3 ata e con una velocità spaziale GHSV compresa tra 50 e 10.000 h⁻¹ (normal litri di miscela di etilbenzene ed inerte gassoso/h x litro di catalizzatore); e
 - (b) il rigenerare e riscaldare il catalizzatore in un rigeneratore ad una temperatura superiore a 400°C.
 2. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove il catalizzatore è costituito da:
 - (1) 5-50% in peso di ossido di ferro;
 - (2) 0,5-10% in peso di un promotore espresso come ossido;
 - (3) il resto a 100 essendo un supporto costituito da una allumina microsferoidale con un diametro compreso tra 50 e 70 micron, scelta tra quelle in fase delta, theta o loro miscele, in fase theta + alfa oppure
-



11/11

delta + theta + alfa, modificata con 0,08-3% in peso di silice.

3. Il procedimento secondo la rivendicazione 2, dove il promotore è un ossido di potassio.

4. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove il catalizzatore è ottenuto mediante:

(a) aggiunta di un'aliquota del promotore al supporto;

(b) essiccamento a 100-150°C;

(c) dispersione dell'ossido di ferro e della restante aliquota di promotore sul supporto ottenuto in (a);
ed

(d) essiccamento a 100-150°;

e dove gli stadi c) e d) possono essere ripetuti più volte.

5. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove l'inerte gassoso è scelto tra azoto, metano, idrogeno e vapore d'acqua.

6. Il procedimento secondo la rivendicazione 5, dove l'inerte gassoso è scelto tra azoto e metano.

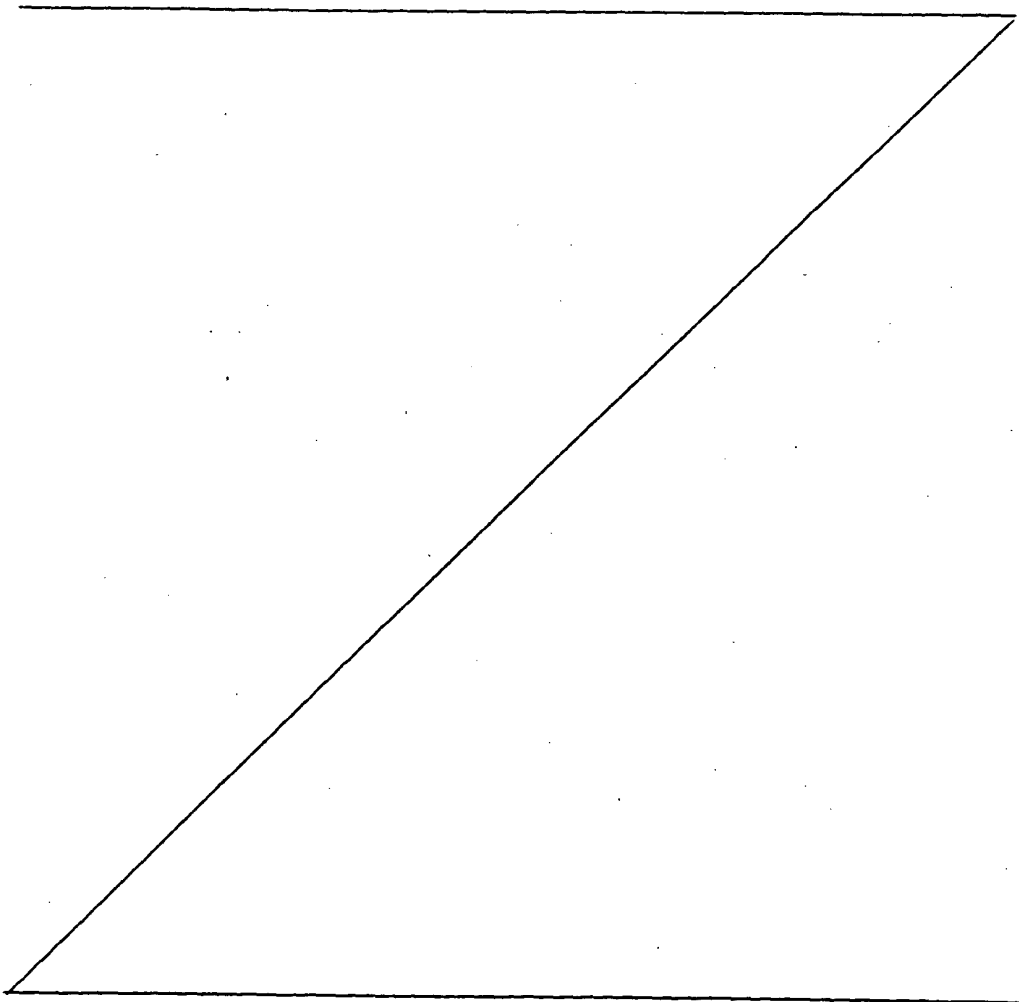
7. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove il rapporto volumetrico gas inerte/etilbenzene è compreso tra 1 e 6.

8. Il procedimento secondo la rivendicazione 7, dove il rapporto volumetrico è compreso tra 2 e 4.

9. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove la reazione di deidrogenazione nello stadio (a) è condotta ad una temperatura compresa tra 450 e 650°C, a pressione atmosferica o poco superiore, ad una velocità spaziale GHSV compresa tra 100 e 1.000 h⁻¹.
-
10. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove nello stadio (a) il tempo di residenza del catalizzatore è compreso tra 5 e 30 minuti.
11. Il procedimento secondo la rivendicazione 9, dove la velocità spaziale è compresa tra 150 e 300 h⁻¹.
12. Il procedimento secondo la rivendicazione 10, dove il tempo di residenza del catalizzatore è compreso tra 10 e 15 minuti.
13. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove nello stadio (b) la rigenerazione del catalizzatore è effettuata con aria od ossigeno mentre il suo riscaldamento è condotto impiegando metano, un gas combustibile oppure sottoprodotti della reazione di deidrogenazione, operando ad una temperatura maggiore rispetto alla temperatura media di deidrogenazione, a pressione atmosferica o poco superiore, ad una velocità spaziale compresa tra 100 e 1.000 h⁻¹ e con un tempo di residenza del catalizzatore compreso tra 5 e 60 minuti.
-

14. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove
nello stadio a) il gas inerte è una corrente gassosa
costituita essenzialmente da azoto recuperato dai
prodotti di combustione del rigeneratore.

15. Il procedimento secondo la rivendicazione 1, dove
~~nello stadio a) l'etilbenzene è alimentato nel~~
reattore in miscela con etano ottenendo la
deidrogenazione contemporanea dei componenti la
miscela a dare rispettivamente stirene ed etilene.



16. Il procedimento secondo la rivendicazione 15,
dove l' etilene viene riciclato in una unità di
alchilazione insieme ad una corrente di benzene
per dare etilbenzene.

Manferr
Il Mandatario Dr. Marco GENNARI

FD
30 SET. 1939



M199A002031

Manfredi

FIG. 1

